

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

15 88 597
US 5840807



(11)

EP 0 737 709 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
16.10.1996 Bulletin 1996/42

(21) Numéro de dépôt: 96400614.2

(22) Date de dépôt: 22.03.1996

(51) Int Cl.⁶: C08J 5/18, C08L 77/00,
C08L 77/12, C08L 23/04
// C08L77:00, C08L77:12,
C08L23:04

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE

(30) Priorité: 11.04.1995 FR 9504324

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• Frey, Alain
27300 St-Leger de Rôtes (FR)

• Leroux, Roland
92370 Chaville (FR)
• Fischer, Laurent
27470 Serquigny (FR)

(74) Mandataire: Neel, Henry et al
Elf Atochem S.A.,
Dept. Propriété Industrielle,
La Défense 10,
Cedex 42
92091 Paris La Défense (FR)

(54) **Emballage à base de polymère à blocs polyamides et blocs polyéther pour conserver les produits frais**

(57) L'invention concerne un emballage comprenant un film thermoplastique à base d'un polymère à blocs polyamides et blocs polyéther, perméable (i) à la vapeur, à l'éthylène, au CO₂ et à l'oxygène et tel que (ii)

la perméabilité au CO₂ est très supérieure à celle de l'oxygène.

Il est particulièrement utile pour faire des sachets pour conserver les fruits et légumes frais ou la viande.

EP 0 737 709 A1

Description

L'invention concerne un emballage à base de polymère à blocs polyamides et blocs polyéther pour conserver les produits frais tels que les fruits et légumes ou la viande fraîchement découpée.

Elle est particulièrement utile pour conserver aux fruits ou aux légumes qu'on vient de récolter leur saveur et aussi pour prévenir leur dégradation.

La demande de brevet canadien CA 1 324 476 a décrit des sachets pour les salades (laitues) constitués d'un premier film perforé et d'un deuxième film collé au premier.

Le film perforé peut être en polyéthylène, polypropylène, polyester étiré ou polyamide étiré. Le deuxième film est lui-même un multicouche comprenant successivement un film de copolymère éthylène / acétate de vinyle (EVA), un film central perméable à l'oxygène et un film scellable à chaud.

La demande de brevet japonais JP 05 230 235 (KOKAI) a décrit des films perforés constitués d'un mélange de polyéthylène basse densité, de polyamide 6 et de polyéthylène maléisé. Ces films perforés ont une bonne perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau. On en fait des sachets pour conserver les champignons fraîchement cueillis.

La demande de brevet japonais JP 03 180 124 a décrit des sachets en film perméable à la vapeur d'eau à l'air et à l'éthylène pour faire mûrir les pêches sur l'arbre.

Le film est constitué d'un mélange de polyoléfines et de charges telles que du carbonate de calcium ou de la silice, puis le film est étiré pour créer des vides entre la polyoléfine et les charges.

Le but de la présente invention est un film thermoplastique perméable (i) à la vapeur d'eau, à l'éthylène, au CO₂ et à l'oxygène et tel que (ii) la perméabilité au CO₂ est très supérieure à celle de l'oxygène. Ces films sont transformés en sachets par les moyens habituels tels que par exemple collage ou soudage à chaud. Dans ces sachets, on met ensuite les fruits ou les légumes qu'on vient de récolter puis on scelle le sachet. On peut aussi utiliser ce film pour recouvrir des pots ou des barquettes contenant des produits frais.

Le but de l'invention est aussi un film continu non perforé. Le film de l'invention est ainsi étanche aux bactéries et micro organismes à la différence des films perforés.

La demanderesse a découvert que des films à base de polymère à blocs polyamide et blocs polyéther possèdent ces propriétés. La présente invention est donc un emballage comprenant un film thermoplastique à base d'un polymère à blocs polyamides et blocs polyéther, perméable (i) à la vapeur d'eau, à l'éthylène, au CO₂, et à l'oxygène et tel que (ii) la perméabilité au CO₂ est très supérieure à celle de l'oxygène.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.

2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.

3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétherestaramides.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. Avantageusement, les blocs polyamides sont en polyamide-12.

La masse molaire en nombre \overline{M}_n des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 600 et 5 000. La masse \overline{M}_n des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et avantageusement entre 30 et 70 et une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml.

Que les blocs polyéthers dérivent du polyéthylène glycol, du polyoxypropylène glycol ou du polyoxytetraméthylène

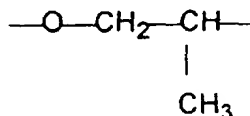
glycol, ils sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

Des polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920.

Le polyéther peut être par exemple un polyéthylène glycol (PEG), un polypropylène glycol (PPG) ou un polytétraméthylène glycol (PTMG). Ce dernier est aussi appelé polytétrahydrofurane (PTHF).

Que les blocs polyéther soient dans la chaîne du polymère à blocs polyamides et blocs polyéther sous forme de diols ou de diamines, on les appelle par simplification blocs PEG ou blocs PPG ou encore blocs PTMG.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si les blocs polyéther contenaient des motifs différents tels que des motifs dérivés de l'éthylène glycol ($-\text{OC}_2\text{H}_4-$), du propylène glycol



ou encore du tétraméthylène glycol ($-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-$).

De préférence, le polymère à blocs polyamides et blocs polyéther comprend un seul type de bloc polyamide et un seul type de blocs polyéther. On utilise avantageusement des polymères à blocs PA-12 et blocs PEG et des polymères à blocs PA-12 et blocs PTMG.

Les polymères à blocs PEG ont une perméabilité à la vapeur d'eau beaucoup plus importante que celle des polymères à blocs PTMG.

On peut aussi utiliser un mélange de ces deux polymères à blocs polyamides et blocs polyéther.

Avantageusement, le polymère à blocs polyamides et blocs polyéthers est tel que le polyamide est le constituant majoritaire en poids, c'est-à-dire que la quantité de polyamide qui est sous forme de blocs et celle qui est éventuellement répartie de façon statistique dans la chaîne représente 40 % en poids ou plus du polymère à blocs polyamide et blocs polyéther. Avantageusement, la quantité de polyamide et la quantité de polyéther sont dans le rapport (polyamide/polyéther) 1/1 à 3/1 et de préférence :

Les films de l'invention ont une épaisseur par exemple comprise entre 10 et 150 μm .

Le film de l'invention peut aussi comprendre des plastifiants, des anti oxydants ou des anti U.V.

Selon une forme avantageuse, le film de l'invention comprend aussi des polyoléfinés. On entend par polyoléfinés des polymères comprenant des motifs oléfinés tels que par exemple des motifs éthylène, propylène, butène-1, etc.

A titre d'exemple, on peut citer :

- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères de l'éthylène avec des alphaoléfinés. Ces produits pouvant être greffés par des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés tels que l'anhydride maléique ou des époxydes insaturés tels que le méthacrylate de glycidyle.
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi (i) les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, (ii) les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, (iii) les acides dicarboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, leurs hemiesters, leurs anhydrides (iv) les époxydes insaturés.

Ces copolymères de l'éthylène pouvant être greffés par des anhydrides d'acides dicarboxyliques insaturés ou des époxydes insaturés.

- les copolymères blocs styrène / éthylène-butène / styrène (SEBS) éventuellement maléisés.

On peut utiliser des mélanges de deux ou plusieurs de ces polyoléfinés.

On utilise avantageusement :

- le polyéthylène,
- les copolymères de l'éthylène et d'une alpha-oléfine,
- les copolymères de l'éthylène / d'un (méth)acrylate d'alkyle,
- les copolymères de l'éthylène / d'un (méth)acrylate d'alkyle / de l'anhydride maléique, l'anhydride maléique étant greffé ou copolymérisé,
- les copolymères de l'éthylène / d'un (méth)acrylate d'alkyle / du méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de

glycidyle étant greffé ou copolymérisé,

Il est recommandé, si les polyoléfines ont peu ou pas de fonctions pouvant faciliter la compatibilisation, d'ajouter un agent compatibilisant.

L'agent compatibilisant est un produit connu en soi pour compatibiliser les polyamides et les polyoléfines.

On peut citer par exemple :

- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères éthylène propylène, les copolymères éthylène-butène, tous ces produits étant greffés par de l'anhydride maléique ou du méthacrylate de glycidyle.
- les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique, l'anhydride maléique étant greffé ou copolymérisé,
- les copolymères éthylène / acétate de vinyle / anhydride maléique, l'anhydride maléique étant greffé ou copolymérisé.
- les deux copolymères précédents dans lesquels l'anhydride maléique est remplacé par le méthacrylate de glycidyle,
- les copolymères éthylène / acide (méth)acrylique éventuellement leurs sels,
- le polyéthylène, le polypropylène ou les copolymères éthylène propylène, ces polymères étant greffés par un produit présentant un site réactif avec les amines ; ces copolymères greffés étant ensuite condensés avec des polyamides ou des oligomères polyamides ayant une seule extrémité amine.

Ces produits sont décrits dans les brevets FR 2 291 225 et EP 342 066 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

La quantité de compatibilisant est la quantité suffisante pour que la polyoléfine se disperse par exemple sous forme de nodules dans le polymère à blocs polyamide et blocs polyéther. Elle peut représenter jusqu'à 20 % du poids de la polyoléfine. On fabrique ces mélanges de polymère à blocs polyamide et blocs polyéther, de polyoléfine et éventuellement de compatibilisant selon les techniques usuelles de mélange à l'état fondu (bi vis, Buss, monovis).

Avantageusement, le film thermoplastique de l'invention comprend :

- a) un polymère à blocs polyamide et blocs polyéther PEG, le polyamide étant de préférence du PA-12 ;
- b) un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle ;
- c) un copolymère éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique.

Les proportions préférées sont de :

- 60 à 80 parties de a)
- 20 à 30 parties de b)
- et 0 à 10 parties de c)

Selon une autre forme avantageuse de l'invention, le film thermoplastique comprend :

- a) un polymère à blocs polyamide et blocs PEG, le polyamide étant de préférence du PA-12.
- b) un polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène et d'une alpha oléfine.
- c) un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA) greffés.

Les proportions préférées sont de 25 à 35 parties de (a) pour 65 à 75 parties de (b) plus (c).

Ces films comprenant de l'EVA sont aussi des produits nouveaux en eux-mêmes, qu'ils soient utilisés pour faire des emballages ou pour toute autre application.

Le rapport de la perméabilité en volume du CO₂ à l'O₂ est supérieur à 8 et de préférence comprise entre 10 et 15, ces valeurs sont valables à 0 % d'humidité relative (0% RH) et 23° C.

La perméabilité au CO₂ en ml/m² 24 h. atm est comprise entre 15 000 et 80 000 à 0 % RH et 23° C pour un film de 25 µm.

La perméabilité à l'oxygène en ml/m² 24h.atm est comprise entre 1 200 et 8 000 à 0 % RH et 23° C pour un film de 25 µm.

La perméabilité à l'azote en ml/m² 24 h.atm est comprise entre 300 et 3 500 à 0 % RH et 23° C pour un film de 25 µm.

La perméabilité à la vapeur d'eau en g/m²/24 h mesurée selon la norme ASTM E 96 BW à 38° C et 50 % RH est entre 2 000 et 25 000 et de préférence entre 15 000 et 20 000.

La perméabilité à la vapeur d'eau et aux autres gaz augmente avec la quantité de blocs PEG ou de motifs (-O-(CH₂)₄-) dans le bloc polyéther du polymère à blocs polyamide et blocs polyéther.

Les sachets hermétiques fabriqués avec le film de l'invention ou les films permettent de maintenir les fruits ou légumes qui sont à l'intérieur dans une atmosphère contenant en volume 3 à 5 % d'O₂, 3 à 5 % de CO₂, des traces d'éthylène et une quantité de vapeur d'eau telle qu'il n'y a pas de buée à la surface intérieure du sac du fait de la grande perméabilité à la vapeur d'eau.

Ceci est un autre avantage de l'invention, en effet, la buée est souvent le lieu de développement de bactéries. Un autre avantage du film de l'invention est sa transparence. La propriété anti buée (anti fogging) est très importante pour les produits frais humides tels que la viande.

Selon une autre forme de l'invention, le film thermoplastique à base d'un polymère à blocs polyamide et blocs polyéther peut être coextrudé ou laminé sur un support tel qu'un grillage en polyéthylène ou en PVC. Ceci permet d'avoir une résistance mécanique sans modifier les perméabilités.

Selon une autre forme de l'invention, le film de l'invention n'est qu'une partie d'un emballage, l'autre partie étant réalisée en un matériau n'ayant pas les propriétés du film de l'invention. Par exemple, on réalise une fenêtre dans un film de l'invention dans un emballage en PVC, polyéthylène, carton, papier, etc.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention, si ces films sont utilisés pour faire des sachets dans lesquels on emballe les fruits avant la récolte et même pendant toute la période du développement et du mûrissement. Le fruit est protégé des parasites, du contact avec les herbicides ou bactéricides qu'on peut éventuellement répandre sur les feuilles des arbres, des oiseaux, de la grêle et des intempéries.

Exemples

Le produit 1 est un polymère à blocs de polyamide 12 (PA-12) de masse $\overline{M}_n = 1\ 500$ et blocs polyéthylène glycol de masse $\overline{M}_n = 1500$.

Le rapport massique PA-12 / PEG est 50/50. La viscosité intrinsèque mesurée à 20° C dans le métacrésol est 1,45 à 1,60.

Le produit 2 est comme le précédent sauf la masse \overline{M}_n des blocs PA-12 qui vaut 4 500. Le rapport massique PA-12/PEG vaut 75/25.

La viscosité intrinsèque mesurée à 20° C dans le métacrésol est 1,40 à 1,55.

Le produit 3 est un mélange de:

- 65 parties du produit 1
- 25 parties d'un copolymère éthylène / acrylate de méthyle à 24 % en poids d'acrylate et de MFI 0,5.
- 10 parties d'un copolymère éthylène / ester acrylique / anhydride maléique à 19 % en poids d'acrylate et 3 % en poids de maléique.

Le produit 4 est un polymère à blocs de PA-12 de masse $\overline{M}_n = 1\ 000$ et blocs PTMG de masse $\overline{M}_n = 1\ 000$.

Le produit 5 est un polymère à blocs de PA-12 de masse $\overline{M}_n = 2\ 000$ et blocs PTMG de masse $\overline{M}_n = 2\ 000$.

On réalise les mélanges précédents sur BUSS ou WERNER et on extrude des films.

Les conditions de mesure sont les suivantes :

Appareil:	LYSSY GPM 200
Surface de test	50 cm ²
Détection	chromatographie gaz, conductibilité thermique (W2X)
Température	23° C
Humidité relative	0 %
Gaz support	Helium (pression : 1 bar)
Gaz diffusants	O ₂ + N ₂ + CO ₂ (1/3, 1/3, 1/3) (pression totale : 1 bar)

On mesure la perméabilité à la vapeur d'eau selon la méthode décrite dans la norme ASTM E 96 méthode BW (film en contact avec l'eau) dans une étuve Heraeus Votsch des conditions de température = 38° C et d'humidité relative ambiante = 50 % maintenus durant toute la durée de la mesure.

Le résultat de perméabilité à la vapeur d'eau est donnée en g/m²/24h. Les imprécisions sur la mesure donnent un résultat à plus ou moins 10 à 15 %. Les résultats sont rassemblés sur le tableau 1.

Tableau 1

Produit	Epaisseur (μm) du film	CO ₂ ml/m ² .24h. atm	O ₂ ml/m ² .24h. atm	N ₂ ml/m ² .24h. atm	Vapeur d'eau g/ m ² .24h
Produit 1	25	> 73 000	5 600	2 100	23 000
Produit 1	50	> 34 000	2 300	820	23 000
Produit 3	25	> 75 000	7 900	3 000	11 000
Produit 2	25	> 35 000	2 700	930	12 000
Produit 2	50	> 19 000	1 500	500	12 000
Produit 4	25	> 81 000	10 000	3 900	1 000 à 2 000
Produit 4	35	> 42 000	6 000	2 200	"
Produit 5	25	> 54 000	10 000	4 000	"

Revendications

- Emballage comprenant un film thermoplastique à base d'un polymère à blocs polyamides et blocs polyéther, perméable (i) à la vapeur d'eau, à l'éthylène, au CO₂ et à l'oxygène et tel que (ii) la perméabilité au CO₂ est très supérieure à celle de l'oxygène.
- Emballage selon la revendication 1 dans lequel les blocs polyéther dérivent du polyéthylène glycol.
- Emballage selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le film comprend aussi des polyoléfines.
- Emballage selon la revendication 3 dans lequel le film comprend :
 - un polymère à blocs polyamide et blocs PEG ;
 - un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle ;
 - un copolymère éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique.
- Emballage selon la revendication 3 dans lequel le film comprend :
 - un polymère à blocs polyamide et blocs PEG ;
 - un polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène et d'une alpha oléfine ;
 - un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA).
- Emballage selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le rapport de la perméabilité en volume du CO₂ sur celle de l'O₂ est supérieur à 8.
- Emballage selon l'une quelconque des revendications précédentes qui sont:
 - soit des sachets fermés constitués du film thermoplastique des revendications précédentes ;
 - soit des sachets fermés constitués d'un matériau quelconque et ayant une fenêtre constituée du film thermoplastique des revendications précédentes.
 - soit des pots ou barquettes recouverts du film thermoplastique des revendications précédentes.

8. Film comprenant :

- a) un polymère à blocs polyamide et blocs PEG ;
- b) un polyéthylène ou un copolymère de l'éthylène et d'un alpha oléfine ;
- c) un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 0614

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 378 015 (ATOCHM ELF SA) * le document en entier *	1,2,7	C08J5/18 C08L77/00 C08L77/12 C08L23/04 //C08L77:00, C08L77:12, C08L23:04
X	EP-A-0 116 288 (INTERMEDICAT GMBH) * le document en entier *	1,2,7	
X	US-A-4 808 675 (TWILLEY IAN C ET AL) * le document en entier *	1,2,7	
X	EP-A-0 559 284 (ENICHEM POLIMERI) * le document en entier *	8	
A	EP-A-0 504 058 (ATOCHM ELF SA)		
A	EP-A-0 461 966 (ATOCHM ELF SA)		
A	EP-A-0 459 862 (ATOCHM ELF SA)		
A	FR-A-2 519 012 (ATO CHIMIE)		
A	EP-A-0 476 895 (GRACE W R & CO)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08J C08L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24 Juillet 1996	Examinateur Tarrida Torrell, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 150 (11.72) (P04/C04)